



特許庁

特 許 願 (6)

昭和 47 年 10 月 19 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

イオン交換樹脂

2. 発明者

東京都田舎町田 1599

スズキ ヒデアキ
鈴木 英一
(ほか 3 名)

3. 特許出願人

大阪市北区御田 1 番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大 隈 昌 三

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号
(飯 野 ビ ル)

帝 人 株 式 会 社 内
(6572) 弁理士 佐 藤 弘 樹
通関元 (506) 4 4 8 1 高 山 博

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 要 約 1 通

47 103935

明 細 書



1. 発明の名称

イオン交換樹脂

2. 特許請求の範囲

イオン交換能及び／又はキレート形成能を有する芳香族モノビニル系重合体の不溶性繊維状物よりなるイオン交換樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、芳香族モノビニル系化合物、特にステレンを主成分とする芳香族モノビニル系重合体から形成されたイオン交換能やキレート形成能を有する繊維状物よりなるイオン交換樹脂に関する。更に詳しくは耐薬品性を有し、イオン交換反応及びキレート結合形成の反応速度が大きく、しかも高い金属イオン吸着容量を有する反復再生使用可能な芳香族モノビニル系重合体の不溶性繊維状物よりなるイオン交換樹脂に関する。

イオン交換能もしくはキレート形成能を有する繊維状物よりなる化学的吸着能を有するイオン交換樹脂

- 1 -

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 - 63060

④公開日 昭49.(1974) 6. 19

②特願昭 47-103935

②出願日 昭47.(1972) 10. 19

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6415 4A

72 C340.1

6675 4A

13A/F1

(以下、「化学的イオン交換樹脂」ともいう)は、粒状のキレート樹脂に比べて活性表面積が非常に大きくはるかに速い反応速度を有し、その上処理液との分離も容易であり更に、イオンと金属イオンの交換や捕集とを同時に行うことができ、また気体の処理をも効果的に行ない得るなど多くの長所を有している。

かかる化学的イオン交換樹脂に要求される特性として重要なことは、高い吸着容量を有し、耐薬品性が優れ使用中に膨潤、劣化などの現象が生ぜず反復再生使用ができることなどである。

イオン交換能もしくはキレート形成能を有する繊維状物よりなるイオン交換樹脂は従来にも知られており、例えば種々の化学的処理を施したセルロース繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維などよりなる化学的イオン交換樹脂がある。しかしながら、セルロース繊維やポリビニルアルコール繊維を基材にしたイオン交換樹脂は、その繊維の分子内にアセタール基あるいはエーテル基を有するため耐薬品性が乏しく、酸性やアルカリ性

- 2 -

の条件下における反復使用に耐え難いという欠点を有する。また、比較的耐薬品性が優れたポリ塩化ビニル系繊維を用いたイオン交換能を有する繊維状物が知られているが（「工業化学雑誌」66巻、1159頁、1304頁及び1307頁（1965年）参照）、カチオン交換能を有するものの場合はスルホン化率が上がらないため中性塩の分解能が低く、一方アニオン交換能を有するものの場合は、強塩基性のアニオン交換能を付与せしめることができないという欠点を有している。すなわち、従来知られている化学的吸着能を有する繊維状物からは実用に供し得る材料を得ることができなかった。

また、イオン交換樹脂の微粉末を繊維に抄き込んだイオン交換能を有する繊維状物が分析用として用いられているが、高価であるばかりか交換容量が小さいため工業的用途には不適当である。

更に、セルロース繊維、半合成繊維、合成繊維などで構成される紙、不織布、織布等の繊維

- 3 -

とができても耐腐蝕性が低いため実用化がなされていなかった。

本発明者は、高い化学的吸着容量を有し、しかも耐薬品性に優れ反復使用及び再生の時に膨潤や劣化などが生じることのないイオン交換能及び／又はキレート形成能を有する化学的原料について慎重研究した結果、芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を不溶化せしめたもので、イオン交換能やキレート形成能を有するものよりなる原料がかかる諸条件を満足する化学的吸着能に優れた原料であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、イオン交換能及び／又はキレート形成能を有する芳香族モノビニル系重合体の不溶性繊維状物よりなる原料である。

本発明における芳香族モノビニル系重合体とは、芳香族モノビニル化合物（例えばスチレン、モノメチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン、ビニルナフタレン、ビニルチオフェン）好ましくはスチレンの重合体、または

状物にカチオン交換性官能基（例えばカルボキシル基）を有する高分子電解質及びポリエポキシ化合物を含浸せしめた後加熱硬化させてイオン交換能を有する繊維状物を製造する方法が知られているが（特公昭46-39323号公報参照）その方法における基材は耐薬品性に優れていても、導入されるイオン交換能を有する官能基がカルボキシル基に限定されるという欠点がある。

粒状イオン交換樹脂の基体として広く用いられているスチレンはジビニルベンゼンの如き架橋剤との共重合体であるため官能基導入の過程における激しい化学的条件下にさらされても非常に安定であるが、このものには架橋が既に生じているために、繊維状物に成形することができない。

一方、ジビニルベンゼンの如き架橋剤を含まないポリスチレンは繊維状物に成形できるが、上記の化学的条件下において著しく膨潤あるいは溶解してその原形を失つたり、またたとえ官能基を繊維状物に劣化を生じしめずに導入するこ

- 4 -

これらの芳香族モノビニル系化合物の少くとも1種（好ましくはスチレン）と、これと共重合可能な1種以上のビニル系化合物（例えばプロピレン、エチレン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、メタアクリル酸エステル酢酸ビニル、塩化ビニル及び芳香族モノビニル系化合物）との共重合体、あるいはこれらの重合体、共重合体のブレンド体又はそれらの1種以上と他の共重合体とのブレンド体であつてもよく、共重合体あるいはブレンド体の場合は、芳香族モノビニル系化合物成分を10重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に好ましくは60重量%以上含有する重合体であり、時にポリエチレン、ポリプロピレンの如きローオレフィン系重合体あるいは共重合体とのブレンド体は得られる原料の膨潤を抑制する効果が大である。

本発明に用いられる芳香族モノビニル系重合体から形成された繊維状物は、間接芳香族モノビニル系重合体を、例えば熔融紡糸法、乾式紡糸法あるいは湿式紡糸法によつて製造した任意

- 5 -

- 6 -

のデニールの繊維、あるいは該繊維によつて形成された重合繊維；該重合体をフィルム状に成形した後、任意の方法で切断して得られた繊維状物；発泡性物質を含有する該重合体スリットダイを通して押出し一方向に延伸することによつて得られる繊維状物；その他任意の方法で成形された繊維あるいは繊維状物を、例えばスフ状、ウェブ状、マット状、不織布状、織布状等の任意の形態にしたものも包含する。

本発明のイオン交換能及びキレート形成能を有する不溶性繊維状物とはよりなる化学的基材、例えば上記の方法で得られた芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を不溶化したものにイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入したものでも、あるいは不溶化前の繊維状物にイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入し、しかるのち不溶化したものでもよい。

このように繊維状物の不溶化方法は任意であるが、例えば芳香族モノビニル系重合体の繊維

- 7 -

とが望ましい。

芳香族モノビニル系重合体から形成された繊維状物にイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入する方法は任意である。イオン交換基、例えば強酸性カチオン交換基を導入する場合は、該繊維状物をスルホン化剤（例えばクロルスルホン酸、硫酸、発煙硫酸、無水硫酸の如き通常のスルホン化剤）によつてスルホン化する方法があげられ、強酸性よりやや弱い酸性カチオン交換基を導入する場合は、例えば酸態存在下で三塩化リンを反応させた後に、酸化、加水分解してホスホン酸基を導入する方法があげられ、更に弱酸性カチオン交換基を導入する場合は、例えば重合体主鎖のα-炭素に無水マレイン酸を付加せしめる方法、あるいは芳香族モノビニル系化合物とアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリロニトリルの如きカルボン酸誘導体との共重合体、あるいはそれぞれの重合体のブレンド体の繊維状物を加水分解する方法があげられる。アニオン交

- 8 -

換に該繊維（例えばX線、γ線、高速電子線）を照射する方法、あるいは多塩基性酸塩化物：クロルメチルエーテル類、クロルスルホン酸等を用いて重合体分子間に架橋結合を形成させる方法があげられ、このうち特にクロルスルホン酸を用いる方法が好ましい。

このクロルスルホン酸を用いる方法は、芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を、クロルスルホン酸と接触処理させるだけでよく、その処理条件は-20〜50℃、好ましくは0〜30℃の温度および1秒〜30分間、好ましくは1〜300秒間の時間である。また、多塩基性酸塩化物、クロルメチルエーテル類を用いて架橋不溶化する場合には、これらの化合物を芳香族モノビニル系重合体の非溶剤（例えば脂肪族炭化水素、ニトロ化脂肪族炭化水素）により十分に希釈した溶液を用いると原形を保持することができ好ましい。この架橋不溶化処理の際には、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第二錫の如きルイス酸を触媒として用いるこ

- 9 -

換基を導入する場合は、繊維状物をクロルメチル化剤（例えばクロルアルキルエーテル類、ホルムアルデヒドと塩化水素、ジアルキルホルマールと塩化水素）でクロルメチル化した後、第3級アミン（例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルヒドロキシエチルアミン）で処理することによつて強塩基性アニオン交換能を有する繊維状物を得ることができ、また第1級アミン（例えば炭素数1〜6のモノアルキルアミン、アニリン、エタノールアミン）、第2級アミン（例えば炭素数2〜12のジアルキルアミン、N-メチルアミン、ジエタノールアミン）あるいは多価アミン類（例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン、ポリリン）でアミノ化することによつて弱塩基性アニオン交換能を有する繊維状物を得ることができ、また、クロルスルホン化繊維状物を酸態存在下でアニリンと被置換反応せしめることによつても弱塩基性アニオン交換能を有する繊維状物

- 10 -

を得ることが出来る。

キレート形成能を有する官能基を芳香族モノビニル系重合体に導入する方法は、例えば該重合体の繊維状物をクロルスルホン酸でクロルスルホン化したり、クロルメチル化剤によつてクロルメチル化することによりキレート形成能を有する基を導入するための中間体を得、次いで、芳香族モノビニル系重合体中に導入されたクロルスルホン基あるいはクロルメチル基とキレート形成能を有する含アミン化合物とを反応せしめることによつて繊維状物はキレート形成能を保有するに至る。

かかるキレート形成能を有する含アミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミンなどのポリアミン類；グリシン、アラニン、グルタミン酸、イミノ二酢酸などの α -アミノ酸類； β -アミノプロピオン酸などの β -アミノ酸類；アント

- 11 -

ゾー β -ナフトール、1-ピリジルアゾ-2-ナフトール、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、3-フェニルヒドロキシチオ尿素、シフェニルチオカルボジアゾン、トルエン-3,4-ジチオール、2-メルカプトベンゾチアゾールなどをあげることが出来る。また、重合体中に導入されたクロルスルホン基あるいはクロルメチル基を種々の方法でアミノ基に誘導した後、モノクロル酢酸を反応せしめてイミノ二酢酸基を導入することによつて重合体にキレート形成能を付与せしめることも出来る。

更に導入せしめたクロルメチル基にチオ尿素を反応させたのち加水分解を行い、重合体にメルカプト基を導入することによつてキレート形成能を付与することが出来るし、あるいはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応させジエチルジチオカルバミン酸エステルを導入してキレート形成能を与えることも出来る。

本発明の化学的吸着能を有する基材は、芳香族モノビニル系重合体例えばポリステレンの線

- 13 -

ラニル酸、 O -アミノフェノール、 O -アミノチオフェノール、 O -フェニレンジアミン、 N -アミノチアゾールなどの芳香族アミノ化合物などをあげることが出来る。

また、キレート形成能を有する芳香族化合物類を酸触媒の存在下にフリーデルクラフツ反応によつてこれらクロルスルホン基あるいはクロルメチル基に換置反応せしめることにより、芳香族モノビニル系重合体中にキレート形成能を有する基を導入することも出来る。フリーデルクラフツ反応によつてクロルスルホン基あるいはクロルメチル基と反応し得るキレート形成能を有する芳香族化合物としては、例えばアントラニル酸、 N -アミノフェノール、 O -アミノチオフェノール、 O -フェニレンジアミン、 O -フェニレンジアミン四酢酸、アニリン二酢酸、サリチル酸、チオサリチル酸、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、カテコール、シフェニルカルバジド、シフェニルカルバゾン、フェノールフタレイン、オキシシン、 α -ニトロ

- 12 -

剤に溶解し難く、しかも化学的に激しい条件下でも腐蝕や劣化などを殆んど生じることなく、高い化学的吸着容量を有しているのも、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂が用いられている分野において同様に用いることが可能であるだけではなく、更に従来のイオン交換セルロース類が用いられている生化学的分野（例えば酵素、ホルモン、蛋白質、アミノ酸、ビールス、鉄剤の分離や精製）においても、従来のものよりはるかに高い化学的吸着容量を有しているため有用に用いることが出来る。

更に、本発明の化学的吸着能を有する基材は、重金類イオンを極めて高い効率で吸着できるので、例えば工場排水中の有害重金類イオンの除去、有用な金属イオンの分離回収等にも用いることが出来る。更に、その化学的安定性（例えば耐加水分解性、耐熱分解性）に優れた特性を利用して苛酷な条件下での酸性及び塩基性物質あるいは金属イオンの吸着処理や活性表面積が大なることを利用して気体中の酸性化合物（例

- 14 -

えば塩化水素、ハロゲン化水素、亜硫酸ガス）や塩基性化合物（例えばアンモニア、アミン類）の除去処理にも有利である。

以下に実施例をあげる。なお、例中「部」、「g」及び「ppm」はすべて重量単位であり、「カチオン交換容量」、「アニオン交換容量」及び「金属イオン捕獲容量」は次の方法で測定したものである。

カチオン交換容量：繊維状物0.5gを食塩処理した後0.1N水酸化ナトリウム水溶液50mlに1時間浸漬し、次いで残存水酸化ナトリウムの濃度を0.1N塩酸で滴定することによつて求めた。アニオン交換容量：繊維状物0.5gをアルカリ処理した後、0.1N塩酸50mlに1時間浸漬し、次いで残存塩酸の濃度を0.1N水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによつて求めた。

金属イオン捕獲容量：キレート繊維状物1.0gを0.05モル/lの任意の1種の金属イオンを含有する水溶液（例えば銅イオンについては、硫酸銅0.1モル/lの水溶液）100ml中に5時

-15-

に20秒間浸漬し、次にクロルスルホン酸の30%クロルホルム溶液中に80℃で15分間浸漬し反応させた。反応終了後クロルホルム中でよく洗浄してからメタノール中に浸漬して、残存する量のクロルスルホン酸を分解除去した。次にその繊維状物を10%水酸化ナトリウム水溶液中で約30分間煮沸して加水分解し、水洗して乾燥するとイオン交換容量3.1ミリ当量/gを有する強酸性カチオン交換繊維が得られた。

そのカチオン交換繊維から直径1.4mmの円形の新材を多数切り出して直径1.4mm×高さ300mmのカラムに層状に充填した。そのカラムに、炭酸カルシウムに換算して100ppmの硬度を有する硬水（85℃）を1時間当りカラム充填物の20倍の容積の流量で通した。得られた流出水の硬度を測定したら最初の1.6.5g中にはアルカリ土類金属イオンは全く検出されず、165g通過後に徐々に硬度が増加し、流出水の硬度が炭酸カルシウムに換算して100ppmに達するまでに更に1.8gの流量を要した。吸着した

-17-

間浸漬したのち、残留金属イオン濃度をJIS-K-0102に基づく原子吸光光度法により定量化し、その差より求めた。

例中の金属イオン濃度はJIS-K-0102に基づきキレート滴定法及び原子吸光光度法により求め、アンモニアガス濃度及び塩化水素ガス濃度はそれぞれJIS-K-0099及びJIS-K-0107に基づく溶液導電率法によつて求めた。

実施例1

押出機中で約250℃に加熱溶融したポリスチレン80部及びポリエチレン20部よりなる混合物に窒素ガスを1.5kg/cm²の圧力で押込み、十分に混練した後、間隔0.225mm×幅150mmのスリットを有するダイから溶融混合物を押出し、ダイ出口の押出物の温度を85℃に保つて引張って巻き取り、これを40枚重ねて横方向に約10倍に開張してローラープレスを通し、繊維状物（シート状網状繊維構造物）とした。該網状繊維構造物を20℃のクロルスルホン酸

-16-

イオンの脱着再生はカラムに10gの食塩水（25℃）を100ml通液することによつて行なつたが、新材の吸着容量は何ら低下していなかつた。

実施例2

実施例1の方法と同様にして得られたポリスチレン80部及びポリエチレン20部からなる繊維状物（シート状網状繊維構造物）を0℃のクロルスルホン酸に5秒間浸漬させた後よくしぼり、次に石油エーテル40部、塩化第二銅30部及びクロルメチルエーテル30部からなる溶液中に室温で浸漬して30分間クロルメチル化反応させた。反応終了後、石油エーテルで洗浄し次いでメタノールで洗浄し残存する融媒、クロルメチル化剤を完全に分解除去した。

次にこのクロルメチル化されたポリスチレン系繊維状物をトリメチルアミン40%水溶液中において60℃で10分間浸漬してアミノ化した後水洗して乾燥すると、イオン交換容量3.0

-18-

ミリ当量/ℓを有する強塩基性のイオン交換性繊維状物が得られた。そのアニオン交換性繊維状物から直径14mmの円形基材を多数切り出して直径14mm×高さ300mmのカラムに筒状に充填した。次いでその充填物をアルカリ水溶液で処理した後、けい酸ナトリウムを50ppm（無水けい酸に換算して）含有する水溶液を1時間当りカラム充填物の20倍の容積の流量で通した。

このカラムからの流出水中のけい酸イオンをけいモリブデン酸反応により検出したところ、最初の1ℓ中にはけい酸イオンは全く検出されなかった。

アニオンの脱着再生処理は、5%水酸化ナトリウム水溶液をカラムに100ℓ通すことによつて完全に行なうことができ、またこの処理によつてイオン交換容量（化学的吸着容量）は何ら低下しなかった。

実施例3

- 19 -

ニアは検出されず、1ℓ通過後に徐々にアンモニアが検出され次第にその濃度が増加した。アンモニアの脱着再生処理は、1Nの塩酸を100ℓ通すことによつて行なわれ、再生後も吸着能力は何ら低下しなかった。

実施例4

ポリステレン85部とトルエン15部とを165℃で混練し、この混練物を毎分5,000回転の速度で回転する直径10cmの円筒形容器（側面に直径0.5~1.0mmの小孔を無数に有する）に連続的に供給すると小孔より遠心力によつて押出された混練物はトルエンの蒸発によつて綿菓子状の繊維集合体となつた。次に、この集合体を兼ねてプレスにかけるとシート状の不織布が得られた。その不織布を20℃のクロルスルホン酸中に10秒間浸漬したのち、クロルスルホン酸の30%クロロホルム溶液中に室温で15分間浸漬した。

反応終了後、未反応のクロルスルホン酸をクロ

実施例1の方法と同様にして製造したポリステレン80部およびポリプロピレン20部からなる繊維状物を20℃でクロルスルホン酸に20秒間浸漬したのち、クロルスルホン酸の30%クロロホルム溶液中に20℃で15分間浸漬し反応させた。反応終了後、クロロホルム中でよく洗浄したのち残存する微量のクロルスルホン酸をメタノール中で分解除去し、次に水酸化ナトリウムのアルコール飽和溶液中で30分間煮沸して加水分解したのち酸処理を行なつてスルホン酸基をH型にした。得られた塩酸性カチオン交換性繊維状物はイオン交換容量40ミリ当量/ℓを有していた。該カチオン交換性繊維状物から直径30mmの円形の基材を多数切り出して、直径30mm×長さ80mmのカラムに筒状に充填した。このカラムをエアフィルターとして用いアンモニアガスを200ppm含有する空気を1時間当りカラム充填物の50倍の容積の流量で通過させ通過された空気中のアンモニア量を測定したところ、最初の1ℓ中にはアンモ

- 20 -

ロホルムで洗い落した後微量のクロルスルホン酸を完全に分解除去するたメタノール中に浸漬した。このクロルスルホン化したポリステレン不織布をアニリンの20%酢酸溶液中に90℃で30分間浸漬して反応させた後水洗し、アルカリ処理を行なうことによつてモーアミノフェニルスルホン基を有する弱塩基性アニオン交換性繊維状物が得られた。この繊維状物のイオン交換容量は55ミリ当量/ℓであつた。このものを直径30mmの円形状に多数切り出して直径30mm×高さ80mmのカラムに筒状に充填した。

このカラムをエアフィルターとして用い、塩化水素ガスを200ppm含有する空気を1時間当りカラム充填物の50倍の容積の流量で通し、通過された空気中の塩化水素量を測定したところ、最初の100ℓ中には塩化水素は検出されず、流量が100ℓを越えてから徐々にその濃度が増加した。

塩化水素の脱着再生処理は、5%水酸化ナト

- 22 -

- 21 -

リウム水溶液を100 ml濃することによつて行なつたが、再生後においても吸着容量は何ら低下しなかつた。

実施例 5

実施例 1 の方法と同様にして製造したポリスチレン 90 部及びポリエチレン 10 部からなる網状の繊維構造を有する不織布を 20℃ でクロルスルホン酸に 10 秒間浸漬したのち、クロルスルホン酸の 30 倍クロホルム溶液中に移し、20℃ で 15 分間反応させた。反応終了後クロルホルム中で洗浄し、未反応のクロルスルホン酸を十分に洗い落してからメタノール中に浸漬して、残存する微量のクロルスルホン酸を完全に分解除去した。このクロルスルホン化されたポリスチレンを主成分とする繊維状物を 20℃ でエチレンジアミン中に浸漬して 10 分間反応させたのちよく水洗し、次いでモノクロル酢酸ナトリウムの 10 倍水溶液中でアルカリ性 pH 7 で 1 時間反応させた。反応終了後よく水洗し

- 23 -

て乾燥するとエチレンジアミン N,N-二酢酸基を有しキレート形成能を有する繊維状物が得られた。

この繊維状物を 5 倍の塩酸で処理したのち、直径 20 mm の円形の素材を多数切り出して直径 20 mm × 高さ 800 mm のカラムに層状に充填した。このカラムに第 2 水銀イオンを 100 ppm 含有する塩化第二水銀の水溶液を 1 時間当りカラム充填物の 20 倍の容積の流量で通した。このカラムからの流出水の水銀イオン濃度を測定したところ、最初の 220 ml 中には水銀イオンは全く検出されず、流量が 220 ml を越えた後に徐々に水銀イオン濃度が増加し、流出液中の水銀イオン濃度が 100 ppm に達するまでにさらに 30 ml を要した。吸着されたイオンの脱着再生処理は、1 N 塩酸を 1 倍通液することによつて行なわれた。この処理により完全に水銀イオンが脱着し再生され、しかもその吸着容量は何ら低下しなかつた。

- 24 -

実施例 6

実施例 1 の方法と同様にして製造したポリスチレン 90 部及びポリエチレン 10 部からなる網状繊維構造を有する不織布を実施例 5 の方法と同様にしてクロルスルホン化した。このクロルスルホン化された不織布を 2-メルカプトベンゾチアゾールの 20 倍酢酸溶液中 100℃ で 30 分間反応させたのち、メタノールで洗浄してからアルカリ処理してキレート形成能を有する繊維状物を得た。このキレート形成能を有する繊維状物の金属イオン捕集容量は 26.4 ミリ当量/g であった。この繊維状物から直径 20 mm の円形の素材を多数切り出して直径 20 mm × 高さ 800 mm のカラムに層状に充填した。このカラムに第 2 水銀イオンを 100 ppm 含有する塩化第二水銀の水溶液を、1 時間当りカラム充填物の 20 倍の容積の流量で通した。このカラムからの流出水の水銀イオン濃度を測定したところ最初の 208 ml 中には水銀イオンは全く検出されず、流量が 208 ml を越えた後に徐々に

水銀イオン濃度が増加し、流出液中の水銀イオン濃度が 100 ppm に達するまでにさらにさらに 30 ml を流すことが必要であつた。吸着されたイオンの脱着再生処理は 1 N 塩酸を 1 倍通することによつて行なわれた。この処理により完全に水銀イオンが脱着し再生したが、吸着能力の低下は認められなかつた。

特許出願人 帝国化学株式会社
代理人 弁理士 仲 廣 弘



- 25 -

- 26 -

4. 前記以外の発明者

手続補正書

昭和48年3月6日

サガミハシセクラダイ ヤマモトナオキ
神奈川県相模原市飯台9-8 山本直樹

特許庁長官殿

サガミハシセイシン スミタニコウジ
神奈川県相模原市清瀬6-16-25 棚谷 浩二

1. 事件の表示

特願 昭 47 - 103955

コガネイシスライシマサ トガワハルオ
東京都小金井市真井南町4-27-15 戸川 晴雄

2. 発明の名称

戸 材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区梅田1番地
(300) 帝人株式会社
48.3.6
出願第2号
東京

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
帝人株式会社 社内
(6572) 青野士博 熊弘
電話 (506) 4481 東京

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- 2 -

- (1) 明細書7頁11行の「……とはよりなる化学的戸材」を「……よりなる化学的戸材とは」に訂正する。
- (2) 同、10頁下から6行の「ビリジン」を「ビベラジン」に訂正する。
- (3) 同、15頁最下行の「0.1セル」を「0.05セル」に訂正する。

以 上